

С.И. АВИНА, И.И. ГОНЧАРОВ, канд. техн. наук,
Л.Н. БОНДАРЕНКО, О.И. ПЛУГАНОВА, магистр, НТУ "ХПИ"

АНАЛИЗ ПОТЕРЬ ПЛАТИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В статті розглянуто процес отримання неконцентрованої азотної кислоти методом окиснення аміаку киснем повітря. Приведено дані (пробіг платиноїдного каталізатора, його втрати, ступінь конверсії аміаку, навантаження по аміаку), щодо роботи платиноїдного каталізатора в цеху азотної кислоти. Наведено розподілення втрат металів платинової групи по апаратам агрегату УКЛ -7.

In the article the process of nonconcentrated nitric acid obtaining by dint of ammonia oxidation with oxygen of air is studied. Data (on-stream time of platinum catalyst its losses degree of ammonia conversion) for platinum catalyst exploitation in nitric acid plant are shown. The distribution of platinum metals group losses on UKL -7 aggregates is shown.

Получение неконцентрированной азотной кислоты является многотоннажным производством, а также исходным сырьем для производства азотных минеральных удобрений, в которых нуждается сельское хозяйство всех стран мира [1].

Процесс получения азотной кислоты осуществляется путем окисления аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением образовавшихся оксидов азота водой. Процесс окисления аммиака может происходить с образованием целого ряда продуктов [2]:



Одновременно (параллельно и/или последовательно) с основными реакциями могут протекать следующие побочные реакции:



Реакции (1) – (3) протекают только на поверхности катализатора обладающего высокой избирательной способностью (селективностью). К такого рода катализаторам относятся сплавы металлов платиновой группы, которые изготавливаются в виде сеток. В Украине на азотных производствах чаще всего применяют комплект сеток, состоящий из платиноидного катализатора, следующего состава (масс. %): платина – 95,0 и родий – 5,0, а также комплект из сеток на основе палладия для улавливания теряемых платиноидов.

Нами были обработаны промышленные данные по потерям платины в агрегатах УКЛ – 7. По регламенту на агрегатах производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа пакет собирается из 12 платиновых и 5 палладиевых сеток. Среднегодовая конверсия на различных агрегатах и в разное время колебалась от 91 % до 94 %. Температура сеток по проекту 890 – 910 °С. Фактическая температура большую часть времени составляла 905 °С.

В таблице приведены данные о работе платиноидных катализаторных сеток в агрегате УКЛ -7.

Таблица

Производственные данные агрегата УКЛ -7

| Нагрузка по NH_3 , м ³ /ч | Степень конверсии, % | Время пробега платиноидной сетки, ч | Потери платиноидной сетки, % | Прямые потери платины, г/т HNO_3 |
|---|----------------------|-------------------------------------|------------------------------|---|
| 4750 | 93,06 | 3725 | 39,25 | 0,189 |
| 4750 | 93,37 | 3482 | 42,44 | 0,171 |
| 4759 | 94,30 | 3702 | 40,42 | 0,178 |
| 4760 | 93,59 | 3495 | 39,94 | 0,184 |
| 5000 | 93,85 | 3920 | 41,00 | 0,174 |
| 5000 | 93,90 | 3494 | 39,65 | 0,180 |
| 5050 | 94,18 | 3499 | 38,89 | 0,183 |
| 5000 | 93,10 | 3889 | 34,76 | 0,167 |
| 5050 | 91,36 | 3615 | 38,42 | 0,154 |
| 5100 | 91,68 | 3716 | 35,21 | 0,162 |
| 5090 | 90,74 | 3493 | 33,08 | 0,141 |
| 5100 | 93,80 | 3717 | 32,86 | 0,143 |
| 5090 | 93,95 | 3515 | 35,93 | 0,153 |
| 6070 | 93,57 | 3423 | 48,92 | 0,200 |
| 6090 | 93,1 | 2465 | 43,02 | 0,214 |
| 6090 | 93,5 | 3501 | 55,00 | 0,181 |

Из анализа табличных данных, видно, что степень конверсии аммиака влияет на потери платиноидного катализатора, так с увеличением степени конверсии увеличиваются потери платиноидного катализатора и, наоборот, при уменьшении степени конверсии потери снижаются.

Если сравнить время пробега платиноидных сеток, то нужно отметить, что при времени пробега 3500 ч потери составляют (масс. %) – 40,23, а при 3700 ч – 41,68. Таким образом, при увеличении времени пробега платиноидных сеток увеличиваются и их потери.

Одной из важных проблем при окислении аммиака в производстве азотной кислоты является значительные потери дорогостоящего платиноидного катализатора [3, 4]. На сегодняшний день в Украине работает 32 установки по производству азотной кислоты, и их потребность в платиноидном катализаторе составляет 2,4 т в год, при этом безвозвратные потери достигают 640 кг.

Потери платиноидов имеют двойственный характер и состоят из механических потерь в форме металлической платиновой пыли и потерь в виде летучих оксидных соединений платины. Они зависят от таких факторов как: чистота смеси аммиака с воздухом (АВС), от местоположения каждой сетки в комплекте, от норм технологического режима [5, 6]: температуры, давления и др.

Так, в процессе работы под воздействием высокой температуры, реакционной среды, в результате присутствия различных примесей в воздухе (особенно железа, кремния) и других факторов, катализаторные сетки видоизменяются, наблюдается утоньшения и разрыхления нитей, постепенное их разрушение с образованием потерь.

В процессе эксплуатации установок по производству азотной кислоты под давлением 0,716 МПа было установлено, что внутренняя поверхность котла-утилизатора, окислителя, абсорбционной колонны покрыта очень мелким налетом, который содержит в себе металлы платиновой группы.

На рисунке приведены данные по распределению потерь металлов платиновой группы по технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты в агрегатах УКЛ.

Видно, что наибольшее количество платиноидов осаждается (масс. %): в котле-утилизаторе до 29,5; окислителе 19,8; абсорбционной колонне 20,3, а также небольшое количество металлов платиновой группы до 5% осаждается на складе продукционной кислоты.

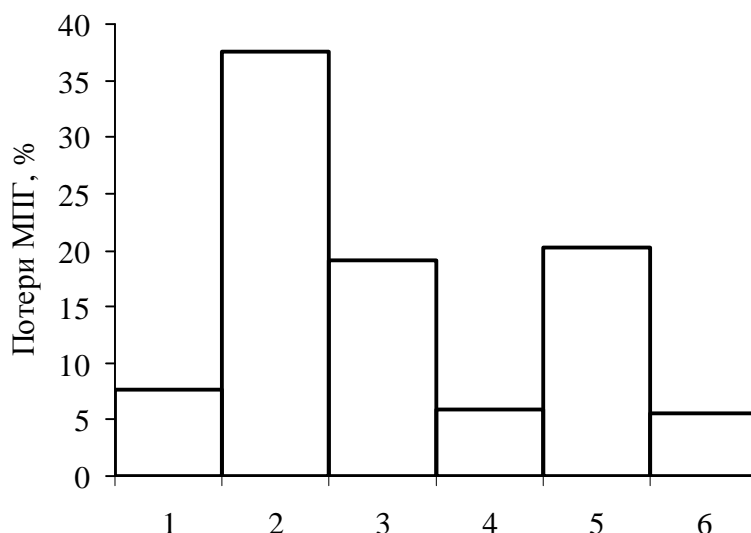


Рисунок – Распределение потерь металлов платиновой группы по технологической схеме:

1 – контактный аппарат, 2 – котел-утилизатор, 3 – окислитель,
4 – подогреватель хвостовых газов, 5 – абсорбционная колонна,
6 – склад продукционной кислоты

Таким образом, приведенные данные по распределению металлов платиновой группы дают практически полную картину их осаждения по аппаратам агрегата УКЛ -7.

Поскольку цена платины на сегодняшний день уже достигла 35 долларов США за один грамм и наблюдается тенденция к ее росту, поэтому дальнейшие исследования, которые направлены на экономию платиноидов, снижение их потерь и утилизацию шламов содержащих металлы платиновой группы, являются актуальными и своевременными.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И. и др.* Технология связанного азота. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 2. *Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П.* Технология азотной кислоты. – К.: Вища школа, 1985. – 435 с. 3. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1983. – 286 с. 4. *Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Седашева Е.Г. и др.* Улавливание платиноидного катализатора, теряемого при окислении аммиака – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974. – №17. – Вып. 10. – С. 1587 – 1589. 5. *Савенков А.С., Иванов В.В., Шаповал Л.Г.* Влияние реакционной среды на потери платиноидов в процессе окисления аммиака // Труды Международной конференции «БРМ - 94». – Донецк, 1994. – С. 37. 6. *Бруштейн Е.А., Яценко А.В., Головня Е.В.* Влияние технологических параметров на эффективность работы систем для улавливания платиноидов в агрегатах азотной кислоты УКЛ-7 // Труды Международной научно – технической конференции по катализу «Укркатализ-V». – К, 2006. – С. 215.

Поступила в редколлегию 3.04.08